

**PHOTOCHROMIC OPTICAL RECORDING MEDIUM**

Patent Number: JP9080681  
Publication date: 1997-03-28  
Inventor(s): TANIGUCHI KINJI; SAKAMURA KAZUYUKI; MATSUI FUMIO  
Applicant(s): PIONEER ELECTRON CORP  
Requested Patent: ☐ JP9080681  
Application Number: JP19950231668 19950908  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03C1/73 ; G11B7/24  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a rewritable photochromic optical recording medium having high stability in repeated reproduction.

**SOLUTION:** This rewritable photochromic optical recording medium has a photochromic recording layer 2 formed of a ring opening and closing type photochromic compound having a heterocycle having dimethylamino group and an acid anhydride part, an organic acid, and a resin binder.

Therefore, since the ring opening reaction quantum yield of decoloring reaction in the acid-added photochromic recording layer is extremely low, compared with the case of a conventional diarylethene derivative, nondestructive read or long-time reproduction can be attained, decoloration can be performed with a light of low power, and a rewritable photochromic optical recording medium with high S/N can be provided.

---

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-80681

(43)公開日 平成9年(1997)3月28日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/73	5 0 3		G 0 3 C 1/73	5 0 3
G 1 1 B 7/24	5 1 6	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 1 6

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平7-231668

(22)出願日 平成7年(1995)9月8日

(71)出願人 000005016

バイオニア株式会社

東京都目黒区目黒1丁目4番1号

(72)発明者 谷口 均志

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号バイオ  
ニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 酒村 一到

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号バイオ  
ニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 松井 文雄

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号バイオ  
ニア株式会社総合研究所内

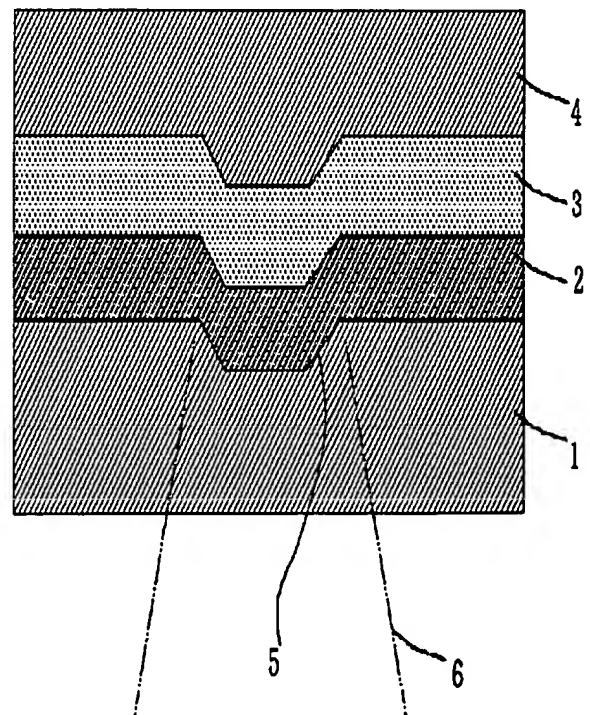
(74)代理人 弁理士 藤村 元彦

(54)【発明の名称】 フォトクロミック光記録媒体

(57)【要約】

【課題】 繰返し再生の安定性が高い書換型フォトクロミック光記録媒体を提供する。

【解決手段】 書換型フォトクロミック光記録媒体が、ジメチルアミノ基を有する複素環及び酸無水物部を有する開環閉環型フォトクロミック化合物と、有機酸と、樹脂バインダーと、からなるフォトクロミック記録層を有する故に、酸添加フォトクロミック記録層における消色反応の開環反応量子収率が従来のジアリールエテン誘導体の場合より極めて低くなるので、非破壊読み出し又は長時間再生が達成でき、低いパワーの光で消色化が行え、S/Nが高い書換型フォトクロミック光記録媒体を得ることができる。



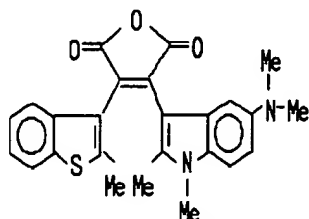
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジメチルアミノ基を有する複素環及び酸無水物部を有する開環閉環型フォトクロミック化合物と、有機酸と、樹脂バインダーと、からなるフォトクロミック記録層を有することを特徴とする書換型フォトクロミック光記録媒体。

【請求項2】 前記開環閉環型フォトクロミック化合物は、それぞれが短波長吸収帯域を有するプロトン化開環体及び非プロトン化開環体からなり、前記プロトン化開環体及び非プロトン化開環体は、前記短波長吸収帯域内の共通する波長の光に反応したとき、それぞれが前記短波長吸収帯域より長波長側へ偏倚した長波長吸収帯域を有するプロトン化開環体及び非プロトン化開環体となり、前記非プロトン化開環体の長波長吸収帯域における波長の光に反応したときの前記非プロトン化開環体の開環反応量子収率が、前記プロトン化開環体の長波長吸収帯域における波長の光に反応したときの前記プロトン化開環体の開環反応量子収率よりも小さいことを特徴とする請求項1記載の書換型フォトクロミック光記録媒体。

【請求項3】 前記開環閉環型フォトクロミック化合物は下記式、

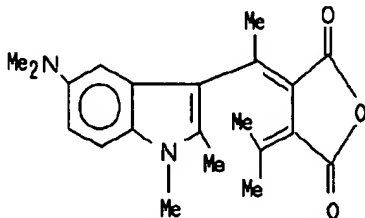
【化1】



(式中Meはメチル基を示す)にて示されるジアリールエテン無水化合物であることを特徴とする請求項2記載の書換型フォトクロミック光記録媒体。

【請求項4】 前記開環閉環型フォトクロミック化合物は下記式、

【化2】



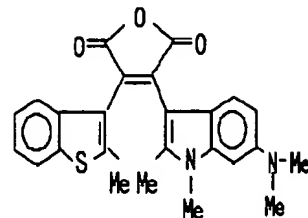
(式中Meはメチル基を示す)にて示されるフルギド化合物であることを特徴とする請求項2記載の書換型フォトクロミック光記録媒体。

【請求項5】 前記開環閉環型フォトクロミック化合物は、それぞれが短波長吸収帯域を有するプロトン化開環体及び非プロトン化開環体からなり、前記プロトン化開環体及び非プロトン化開環体は、前記短波長吸収帯域内の共通する波長の光に反応したとき、少なくとも一方が前記短波長吸収帯域より長波長側へ偏倚しかつ前記短波長吸収帯域よりも高い吸光度の長波長吸収帯域を有する

ことを特徴とする請求項1記載の 換型フォトクロミック光記録媒体。

【請求項6】 前記開環閉環型フォトクロミック化合物は下記式、

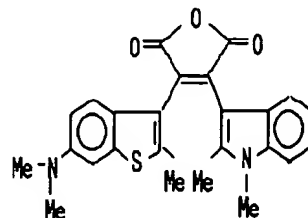
【化3】



(式中Meはメチル基を示す)にて示されるジアリールエテン無水化合物であることを特徴とする請求項5記載の書換型フォトクロミック光記録媒体。

【請求項7】 前記開環閉環型フォトクロミック化合物は下記式、

【化4】



(式中Meはメチル基を示す)にて示されるジアリールエテン無水化合物であることを特徴とする請求項5記載の書換型フォトクロミック光記録媒体。

【請求項8】 前記有機酸はトリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、クロロ酢酸、P-トルエンスルホン酸、又はリン酸であることを特徴とする請求項1記載の書換型フォトクロミック光記録媒体。

【請求項9】 前記樹脂バインダーはポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート又はポリビニルクロライドであることを特徴とする請求項1記載の書換型フォトクロミック光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フォトクロミック光記録媒体に関し、特に開環閉環型フォトクロミック化合物を含む記録層を有するいわゆる書換型フォトクロミック光メモリーに関する。

【0002】

【従来の技術】有機フォトクロミック材料の可逆的な光及び熱異性化反応等を利用したフォトクロミック光ディスクは、情報の記録、再生、消去が可能な書換型の光ディスクとして知られている。かかる 換型フォトクロミック光ディスクは、図1に示す如く透明な基板1上に、有機フォトクロミック材料を含んだフォトクロミック記録層2を成膜し、この記録層2の上にアルミニウム等からなる反射層3を成膜し、これを保護層4で保護して作製する。基板1の主面上にはトラッキングの為の案内

溝、データの読みあるいは読み出しを制御するためのプリビット、プリアドレス5等が予め形成されている。レーザービーム6は基板1側から照射される。

【0003】有機フォトリソミック材料は、光に反応して着色、消色を繰り返す化合物であり、例えば、図2の光吸収スペクトル分布図に示される如く、第1波長吸収帯域の波長Bの光を吸収すると安定状態X（第1状態）から準安定状態Y（第2状態）に変化して着色し（発色反応）、準安定状態Yにおいて第2波長吸収帯域の波長Aの光あるいは熱を吸収する（消色反応）と再び元の物質に戻って消色する、いわゆるフォトリソミズムを有する。このフォトリソミズムを利用してレーザービームにより情報の記録、再生、消去が可能となる。このような有機フォトリソミック材料としては、例えば、チオインジゴのような光異性化反応を用いるものや、開環及び閉環反応、酸化還元反応を用いるスピロピラン化合物、フルギド化合物などがある。

【0004】これらの光ディスクへの情報の記録は、ピックアップ光学系を介して特定波長の書き込みレーザービームにより光エネルギーをスポット状に記録層2に与え、積極的に発色化反応を生ぜしめ、発色した記録分を形成して行われる。この光ディスクからの情報の再生は別の波長のレーザービームを照射して記録部分を読み出すことで行われる。情報の消去は、別の特定波長のレーザービームを照射して記録部分に消色化反応を生ぜしめ、行われる。したがって、書換型フォトリソミック光ディスクにおいては、例えば第1状態のフォトリソミック記録層の信号の状態を初期状態として「0」としたとき、レーザービームの波長変調とその明滅によって、例えば第1波長のレーザービームにより「1」の状態に書き込みを行い、第2波長のレーザービームにより消去を行うことができる。すなわち本実施例の書換型フォトリソミック光ディスクにおいては「0」及び「1」の2値論理記録が可能となる。

【0005】このように、可逆的な発色消色反応を示す有機フォトリソミック化合物を、書換え可能な光ディスク用記録媒体に応用しようという試みがなされている。かかる記録媒体材料としてはスピロピラン系化合物、フルギド系化合物、ジアリールエテン系化合物等が検討されている。しかし、現在までのところ、読み取り光によって記録が破壊されない非破壊読み出し機能を有する記録媒体材料は得られていない。フォトリソミック化合物における光反応には閾値がなく吸収された光量に比例して反応が起こるため、通常のフォトリソミック化合物を光記録媒体として用いた場合、光の吸収の有無を読み取るための光照射（記録情報の再生）を繰り返すことで記録情報が徐々に消去されるからである。

【0006】よって、レーザービームの繰り返し照射により記録再生が行われるので、記録媒体の長寿命化のためには、非破壊読み出し機能を有しかつ低パワーのレーザ

ービームによっても記録再生が行われ得る書換型フォトリソミック光ディスクが望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】発明の目的は、非破壊読み出し機能を有しかつ低パワーのレーザービームによっても記録再生が行われ得る書換型フォトリソミック光記録媒体を提供することにある。

【0008】

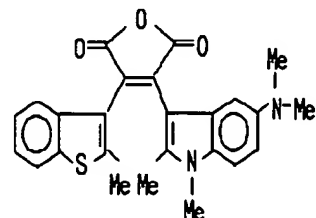
【課題を解決するための手段】本発明の書換型フォトリソミック光記録媒体は、ジメチルアミノ基を有する複素環及び酸無水物部を有する開環閉環型フォトリソミック化合物と、有機酸と、樹脂バインダーと、からなるフォトリソミック記録層を有することを特徴とする。

【0009】前記開環閉環型フォトリソミック化合物の1つは、それぞれが短波長吸収帯域を有するプロトン化開環体及び非プロトン化開環体からなり、前記プロトン化開環体及び非プロトン化開環体は、前記短波長吸収帯域内の共通する波長の書き込み光に反応したとき、それぞれが前記短波長吸収帯域より長波長側へ偏倚した長波長吸収帯域を有するプロトン化開環体及び非プロトン化開環体となり、前記非プロトン化開環体の長波長吸収帯域における波長の読みだし光に反応したときの前記非プロトン化開環体の開環反応量子収率が、前記プロトン化開環体の長波長吸収帯域における波長の消去光に反応したときの前記プロトン化開環体の開環反応量子収率よりも小さいものが用いられる。

【0010】前記第3波長の光に反応したときの開環反応量子収率よりも小さい開環閉環型フォトリソミック化合物は下記式、

【0011】

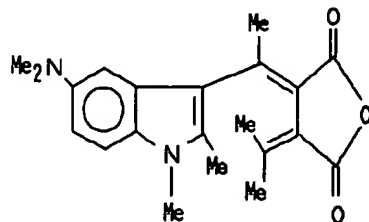
【化5】



【0012】（式中Meはメチル基を示す、以下同じ）にて示されるジアリールエテン無水化合物である。さらに、前記第3波長の光に反応したときの開環反応量子収率よりも小さい開環閉環型フォトリソミック化合物は下記式、

【0013】

【化6】

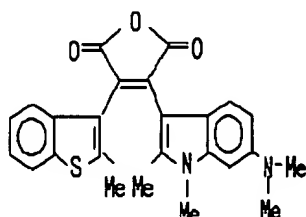


【0014】にて示されるフルギド化合物である。また、前記開環閉環型フォトクロミック化合物の他方は、それぞれが短波長吸収帯域を有するプロトン化開環体及び非プロトン化開環体からなり、前記プロトン化開環体及び非プロトン化開環体は、前記短波長吸収帯域内の共通する波長の書き込み光に反応したとき、少なくとも一方が前記短波長吸収帯域より長波長側へ偏倚しかつ前記短波長吸収帯域よりも高い吸光度の長波長吸収帯域を有するものが用いられる。

【0015】前記脱プロトン化開環体となる開環閉環型フォトクロミック化合物は下記式、

【0016】

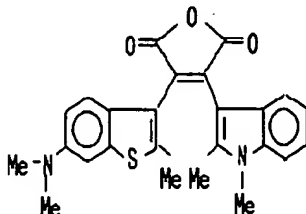
【化7】



【0017】にて示されるジアリールエテン無水化合物である。前記脱プロトン化開環体となる開環閉環型フォトクロミック化合物は下記式、

【0018】

【化8】



【0019】にて示されるジアリールエテン無水化合物である。前記有機酸はトリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、クロロ酢酸、P-トルエンスルホン酸、又はリン酸であることが好ましい。前記樹脂バインダーはポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート又はポリビニルクロライドであることが好ましい。

【0020】本発明によれば、酸添加フォトクロミック記録層における消色反応の量子収率が従来のジアリールエテン誘導体の場合より低いので、非破壊読み出し又は長時間再生が達成できる。低いパワーの光で消色化が行え、S/Nを高くできる。

【0021】

【実施例】以下に本発明による実施例を図面を参照しつつ説明する。本実施例の換型フォトクロミック光ディスクは、図1に示す従来のものと記録層を除いて同様で、ポリメチルメタクリレート（PMMA）やポリカーボネート（PC）などの透明な基板1、有機フォトクロミック材料を含んだフォトクロミック記録層2、アルミニウム等からなる反射層3及び保護層4からなる。

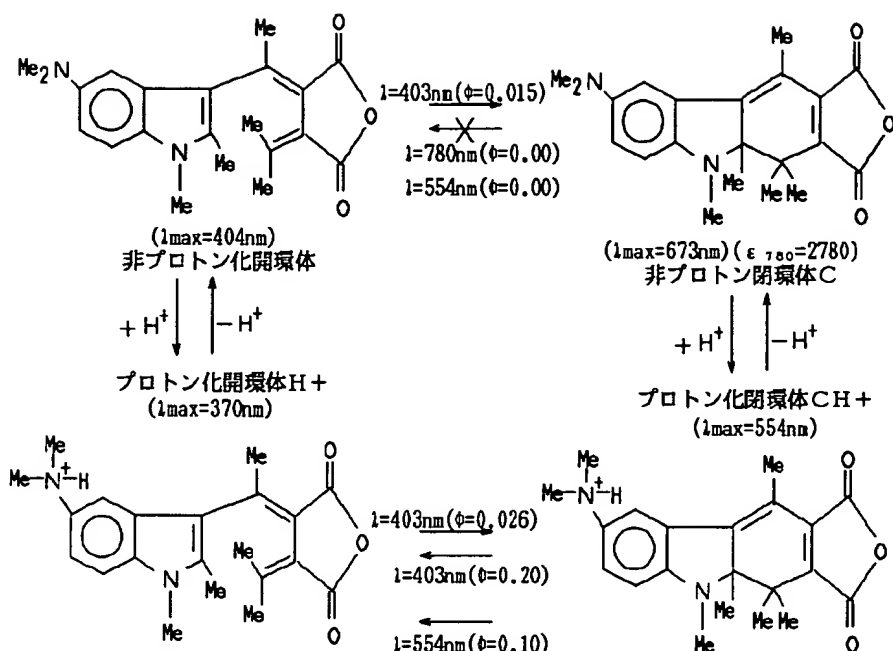
【0022】第1実施例のフォトクロミック記録層は、5位にジメチルアミノ基を有するインドール環及び酸無水部を有するフルギド系化合物（5-ジメチルアミノインドリルフルギドフルギド）と、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、クロロ酢酸、P-トルエンスルホン酸、又はリン酸などの有機酸と、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート又はポリビニルクロライドなどの樹脂バインダーと、からなる混合物の薄膜である。

【0023】フォトクロミック記録層は、かかる5-ジメチルアミノインドリルフルギド及びトリクロロ酢酸を、例えば、ポリメチルメタクリレートに混合し、メチルエチルケトン（MEK）溶剤に溶解して分散溶液とし、スピンコート方法により、透明基板上に成膜される。また、溶剤にトルエンを用いポリスチレン溶液としてスピンコート方法によっても、フォトクロミック記録層は形成できる。以下の実施例においても同様な方法で、フォトクロミック記録層は形成できる。また、ポリメチルメタクリレートだけでなく、樹脂バインダーには適当な溶剤を合わせることによって、ポリスチレン、ポリカーボネート又はポリビニルクロライドも用いることができる。

【0024】図3に、酸添加の5-ジメチルアミノインドリルフルギドにおける酸塩基平衡系における非プロトン化開環体、プロトン化開環体H<sup>+</sup>、非プロトン閉環体C、及びプロトン化閉環体CH<sup>+</sup>の光吸収スペクトル分布図を示す。5-ジメチルアミノインドリルフルギドにおける酸塩基平衡を利用し、かつ開環反応量子収率の波長依存性を利用した非破壊読み出し機能を有した換型フォトクロミック光ディスクは、下式に示すように動作する。

【0025】

【化9】



【0026】図3及び上記式に示すように、5-ジメチルアミノインドリルフルギドの非プロトン化開環体（上記式左上）は、波長403nm光により非プロトン閉環体Cになり、その波長吸収帯域は極大を673nmに、吸収端を900nm以上にもつが、この吸収領域の光を照射しても変化しない。この系にトリクロロ酢酸を加えると、プロトンがジメチルアミノ基に付加し5-ジメチルアミノインドリルフルギドがプロトン化閉環体CH<sup>+</sup>となり、波長吸収帯域は短波長化し、開環体にプロトンが付いたプロトン化開環体H<sup>+</sup>に光変換できるようになる。すなわちプロトン化閉環体CH<sup>+</sup>が554nm光を吸収すると高い量子収率（0.1）でプロトン化開環体H<sup>+</sup>になる。5-ジメチルアミノインドリルフルギドの開環体Cとプロトン化閉環体CH<sup>+</sup>並びに5-ジメチルアミノインドリルフルギドの開環体とプロトン化開環体H<sup>+</sup>は、酸塩基平衡にあるので、プロトン化閉環体CH<sup>+</sup>が減少すると開環体Cが減少しプロトン化開環体H<sup>+</sup>が増加する。プロトン化開環体H<sup>+</sup>は紫外線光によりプロトン化閉環体CH<sup>+</sup>に変換するので、5-ジメチルアミノインドリルフルギド開環体とプロトン化開環体H<sup>+</sup>の平衡系に紫外線光を照射すると、開環体Cとプロトン化閉環体CH<sup>+</sup>の平衡系になる。この4成分平衡系を用いることにより非破壊読み出し光記録を実現することができる。すなわち403nm光を記録の書き込みに、554nm光を記録の消去に用いる。記録の読み出しに780nm光を用いると、記録は破壊されない。

【0027】第2実施例は、フォトクロミック記録層に5位にジメチルアミノ基を有するインドール環、ベンゾチオフェン環及び酸無水物部を有するジアリールエテン無水化合物を、用いた以外、第1実施例と同様である。第2実施例における、5位にジメチルアミノ基を有するインドール環、ベンゾチオフェン環及び酸無水物部を有

するジアリールエテン無水化合物と有機酸との酸塩基平衡並びにこの系の開環反応量子収率の差を利用した、非破壊読み出し機能を達成する書換型フォトクロミック光ディスクは、5-ジメチルアミノインドリルフルギドを用いた第1実施例と同様に動作するが、具体的酸塩基平衡系は後述する。

【0028】第1及び2実施例の5位にジメチルアミノ基を有するインドール環を有する開環閉環型フォトクロミック化合物は、いずれも、酸添加により酸塩基平衡にある第1波長吸収帯域を有するプロトン化開環体及び非プロトン化開環体となり、短波長側の第1波長吸収帯域を有している。短波長の第1波長の光に反応したとき、これら化合物は、閉環反応が起り、第1波長吸収帯域より長波長側へ偏倚した第2及び第3波長吸収帯域を有するプロトン化閉環体及び非プロトン化閉環体となる。いずれも、第2波長吸収帯域における長波長の第2波長の光に反応したときの開環反応量子収率が、第3波長吸収帯域におけるさらに長波長の第3波長の光に反応したときの開環反応量子収率よりも小さい。これら第1及び2実施例のジアリールエテン無水化合物及び5-ジメチルアミノインドリルフルギドは、強い電子供与性を有するジメチルアミノ基を導入することで、酸塩基平衡を利用しかつ開環反応量子収率の波長依存性を利用した非破壊読み出し機能を達成した材料である。

【0029】次に、第3実施例は、フォトクロミック記録層として6位にジメチルアミノ基を有するベンゾチオフェン環及び酸無水物部を有するジアリールエテン無水化合物を、用いた以外、第1実施例と同様である。次に、第4実施例は、フォトクロミック記録層として、6位にジメチルアミノ基を有するインドール環及び酸無水物部を有するジアリールエテン無水化合物を、用いた以外、第1実施例と同様である。

【0030】これら第3、4実施例の6位にジメチルアミノ基を有するベンゾチオフェン環及びインドール環を有するジアリールエテン無水化合物は、酸添加により酸塩基平衡にある第1波長吸収帯域を有するプロトン化開環体及び非プロトン化開環体となり、短波長側の第1波長吸収帯域を有している。短波長の第1波長の光に反応したとき、これら化合物には閉環反応が起り、いずれも、第1波長吸収帯域より長波長側へ偏倚しかつ第1波長吸収帯域よりも高い吸光度の第2波長吸収帯域を有する脱プロトン化閉環体となる。

【0031】ここで、さらなる実施例においては、第2、3及び4実施例におけるジアリールエテン無水化合物の各式のジメチルアミノ基  $(CH_3)_2N-$  に代えて、強い電子供与基、例えばジエチルアミノ基  $(C_2H_5)_2N-$  などのジアルキルアミノ基又はアミノ基  $H_2N$  を有するジアリールエテン無水化合物誘導体もフォトクロミック記録層に用いることができる。

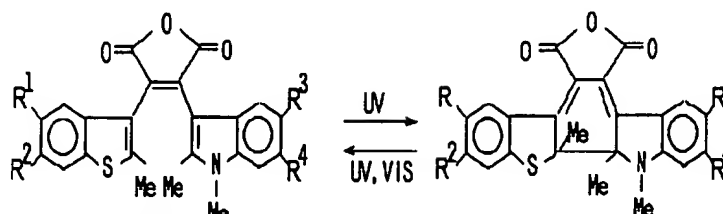
(実験) 発明者は、非破壊読み出し機能及び耐久性以外の記録媒体要求条件をほぼ満足するとされているジアリールエテン系化合物に非破壊読み出し機能を付与すべ

く、アリール基としてベンゾチオフェン環とインドール環を有するジアリールエテン酸無水物にジメチルアミノ基を導入した材料に着目し、その導入位置のフォトクロミズム及び開環反応量子収率に及ぼす影響を実験及び検討し、本発明に到った。実験により、酸を添加した種々のジアリールエテン誘導体混合物における開環反応量子収率及びモル吸光係数を調べた結果、酸添加ジアリールエテン酸無水物誘導体混合物bの開環反応量子収率が極めて低いことが判明し、混合物a、cのモル吸光係数が極めて高いことが判明した。本発明の強い電子供与性を有するジメチルアミノ基をベンゾチオフェン環とインドール環の複素環に導入することで、酸塩基平衡を利用しかつ開環反応量子収率の波長依存性を利用した非破壊読み出し機能を有するフォトクロミック光記録媒体が得られたので、実験経過を詳述する。

(試料) 記録材料として下記一般式の左の非プロトン化開環体にて示される化合物のサンプル1～5を用いた。一般式の右は着色体の非プロトン化閉環体である。

【0032】

【化10】



【0033】上記式中、 $R^1 \sim R^4$  は下表に示される基の組を示す。

【0034】

【表1】

	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$
化合物1	H	H	H	H
化合物2	$Me_2N$	H	H	H
化合物3	H	$Me_2N$	H	H
化合物4	H	H	$Me_2N$	H
化合物5	H	H	H	$Me_2N$

化合物1、2、3、4及び5の下記の溶媒にてa-d溶液を調製し、光路長10mmの石英セルに封入して、一連の光照射実験を行った。

【0035】a:  $5 \times 10^{-5}$  mol/lのベンゼン溶液

b: 50当量のトリクロロ酢酸を添加した  $5 \times 10^{-5}$  mol/lのベンゼン溶液

c:  $5 \times 10^{-5}$  mol/lのトルエン：ヘキサン=1：1溶液

d: 50当量のトリクロロ酢酸を添加した  $5 \times 10^{-5}$  mol/lのトルエン：ヘキサン=1：1溶液

なお、化合物1、2、3、4及び5のうち、化合物4、3及び5がそれぞれの第2、3及び4実施例に用いるジアリールエテン酸無水物である。以下、化合物1、2、

3、4及び5の初期状態の非プロトン化開環体を夫々、単にそれらの数字1、2、3、4及び5にて示し、それらのプロトン化開環体を単に1H+、2H+、3H+、4H+及び5H+にて示し、それらの非プロトン化開環体を1C、2C、3C、4C及び5Cにて示し、それらのプロトン化開環体を1CH+、2CH+、3CH+、4CH+及び5CH+にて示す。

(光照射) 光源として500Wキセノンランプを用い、半値幅10nmの干渉フィルターにより所定波長の単色光を取り出して上記サンプルに対する光照射を行った。

(分光特性とモル吸光係数の測定)

まず最初に、上記サンプル(100%開環体)の分光特性とモル吸光係数を分光光度計を用いて測定した。次

に、サンプルに対して吸収ピーク波長の光を照射することで閉環体を得た。しかし、100%閉環体は上記サンプルに対する光照射だけでは得られなかったので、光照射で一部閉環させたサンプルを、HPLCを用いて100%開環体と100%閉環体とに分離した後、閉環体だけを分取し、溶離液を除去して所定の溶媒に溶解させることで100%閉環体サンプルとした。その後、100%開環体と同様に分光特性とモル吸光係数を測定した。なお、一連の作業は完全暗所にて一定温度(23℃)にて行った。

【0036】図4は、1及び1Cの分光特性の吸収スペクトルを示す。1はベンゼン中で吸収ピーク波長462nm及び最大モル吸光係数9600を示した。1は、460nm光を吸収して閉環し、吸収ピーク波長596nm及び最大モル吸光係数11700の1Cとなった。トリクロロ酢酸を添加したサンプル(1H+及び1CH+)の吸収スペクトルは、それぞれ1及び1Cの吸収スペクトルと差異が認められなかった。

【0037】図5は、2、2H+、2C及び2CH+の吸収スペクトルを示す。2はベンゼン中で、吸収ピーク波長465nm及び最大モル吸光係数9900を示した。ベンゼン中の2は、460nm光を照射してもほとんど閉環しないが、トルエン：ヘキサン=1：1溶液中ではわずかに閉環し、吸収ピーク波長630nm及び最大モル吸光係数9100の2Cとなった。また、トリクロロ酢酸を添加したサンプルは、2H+及び2CH+ともに吸収スペクトルが2及び2Cと全く異なったものになった。2H+は吸収ピーク波長468nm及び最大モル吸光係数9100を示し、2CH+は吸収ピーク波長620nm及び最大モル吸光係数9800を示した。

【0038】図6は、3、3H+、3C及び3CH+の吸収スペクトルを示す。3もまた、ベンゼン中で吸収ピーク波長455nm及び最大モル吸光係数8900を示した。ベンゼン中の3は460nm光を照射してもほとんど閉環しないが、トルエン：ヘキサン=1：1溶液中でもわずかに閉環し、吸収ピーク波長612nm及び最大モル吸光係数17500の3Cとなった。また、トリクロロ酢酸を添加して得た3H+は3とは異なるものの、2H+と同じ吸収スペクトルとなり、3CH+が3Cと同じ吸収スペクトルとなった。3H+は吸収ピーク波長468nm及び最大モル吸光係数9100を示し、3CH+は吸収ピーク波長612nm及び最大モル吸光係数17200を示した。

【0039】図7は4、4H+、4C及び4CH+の吸収スペクトルを示す。吸収ピーク波長467nm及び最大モル吸光係数7800のベンゼン中の4は、460nm光を照射しても全く吸収スペクトルに変化は認められず、トルエン：ヘキサン=1：1中でも結果は同じであった。4Cは、トリクロロ酢酸を添加して得た4H+を、440nm光照射によって閉環させ4CH+とし、

4CH+に対して、トリエチルアミンを添加することでプロトンをはずすことによって得た。4H+は吸収ピーク波長437nm及び最大モル吸光係数9100を示し、4CH+は吸収ピーク波長596nm及び最大モル吸光係数9500を示し、4Cは吸収ピーク波長680nm及び最大モル吸光係数7400を示した。

【0040】図8は5、5H+、5C及び5CH+の吸収スペクトルを示す。吸収ピーク波長530nm及び最大モル吸光係数5400のベンゼン中の5もまた、光照射では吸収スペクトルに変化は認められない。4と同様の方法ではじめて吸収ピーク波長612nm及び最大モル吸光係数27800の5Cを得た。トリクロロ酢酸を添加して得た5H+が4H+と同じ吸収スペクトルになり、5CH+が5Cと同じ吸収スペクトルとなった。5H+は吸収ピーク波長437nm及び最大モル吸光係数10300を示し、5CH+は吸収ピーク波長612nm及び最大モル吸光係数27800を示した。

【0041】前述のとおり、化合物4及び5は酸(H+)の存在しない溶媒中において、いかなる光照射を行っても閉環反応に伴う吸収スペクトルの変化は認められなかった。また、化合物1、2、3、4及び5のベンゼン溶液にトリクロロ酢酸を添加することによって、1は吸収スペクトルに何の変化も認められなかったが、2及び3及び4及び5は吸収スペクトルに差異が認められた。1がジメチルアミノ基を有してないためと考えられ、トリクロロ酢酸によるプロトン化がインドール環の窒素に対して起こっているのではなく、ジメチルアミノ基の窒素に対して起っていると考えられる。2H+と3H+及び4H+と5H+の吸収スペクトルが同じとなっているのも、トリクロロ酢酸によるプロトン化がジメチルアミノ基の窒素に対して起こり、ジメチルアミノ基の有する強い電子供与性が喪失したためと考えられ、ジメチルアミノ基の吸収スペクトルに与える影響が、インドール環の5位と6位又はベンゾチオフェン環の5位と6位で差異がないことを示唆している。

【0042】また、インドール環であれベンゾチオフェン環であれ、その6位にジメチルアミノ基を有する化合物3並びに5の開環体3C及び3CH+並びに5C及び5CH+は、酸添加の有無に関係なく同一の吸収スペクトルを示すこと、及び、最大モル吸光係数が3C及び3CH+で他の約2倍、5C及び5CH+で約3倍となっているところが認められた。

【0043】このプロトン化物と非プロトン化物が同じ吸収スペクトルを示すことに関しては、偶然の一致とは考えにくい。そこで、3H+及び5H+は光照射によって閉環すると同時に脱プロトン化反応が起こり、得られた閉環体はすべて3C及び5Cとなっていることが上記現象の原因の一つであると予想した。脱プロトン化反応の発生を調べるため、5H+において通常のプロトン化サンプルの100倍以上のトリクロロ酢酸添加をすること



で脱プロトン化を起り難くしたところ、5 H+は光照射によって閉環するが、室温及び暗所にて容易に開環し、5 H+に戻ってしまうことを確認した。これは、脱プロトン化反応が起こりづらい大過剰の酸存在下、光照射によって得られた不安定な閉環体こそがプロトン化閉環体5 CH+であることを示唆するものであり、前述の5 CH+と考えられていた閉環体は脱プロトン化された5 Cであると確認できる。なお、大過剰の酸添加を行っても副反応と思われる現象は何ら認められなかった。

【0044】このように、一般に、電子供与基を有していないジアリールエテン系化合物の場合、閉環体のモル吸光係数が10000程度と小さいため、記録媒体としてのS/Nを上げるには材料濃度を上げ必要があり、高価な材料なので記録媒体のコスト高につながるが、これら第3、4実施例によれば、ベンゾチオフェン環の6位にジ

メチルアミノ基を導入すると閉環体のモル吸光係数が17500(1.5倍)に、インドール環の6位にジメチルアミノ基を導入するとモル吸光係数が28000(2.4倍)になるため少ない材料を用いた光記録媒体で上記同様のS/Nが得られる。

(量子収率の測定) 光照射により一部閉環させたサンプルの開環反応量子収率を、自動量子収率測定装置を用いて一定温度(23℃)で測定した。測定波長は閉環体の吸収が存在しない長波長域のみとした。

【0045】化合物1、2、3、4及び5の閉環体及びそれらプロトン化閉環体における、吸収ピーク波長の光照射による開環反応量子収率を下表に示す。

【0046】

【表2】

閉環体サンプルの吸収ピーク波長における開環反応量子収率(ベンゼン中)

サンプル	1 C	2 C	3 C	4 C	5 C
量子収率	0.16	0.13	0.18	0.0015	0.095
サンプル	2 CH+・3 CH+		4 CH+	5 CH+	
量子収率	0.13		0.19	0.22	--- *

\* : 図8に示すように5 CH+と5 Cの吸収端がほぼ等しいため未測定。

【0047】4 Cの量子収率だけ0.0015と他に比べて2桁小さくなっていることが判明した。4 Cはまた、図7に示すように吸収ピーク波長も4 CH+より50 nm以上長波長化している。同じような閉環体の光安定化及び閉環体の吸収ピーク波長の長波長化は5-ジメチルアミノインドリルフルギドでも見られることから、ジメチルアミノ基をインドール環の5位に導入することで、ジアリールエテン系化合物でもフルギド系化合物と同じ効果が得られた。

【0048】また、4 Cにおいて他に認められなかった図9のような量子収率の波長依存性が確認された。図9は4 Cにおける長波長側吸収帯域の吸収スペクトルと開環反応量子収率とを示す。このような閉環体が吸収する波長が長くなると開環反応量子収率が低下する波長依存性は、フルギド系化合物では報告されて見られるものの、ジアリールエテン系化合物では初めてである。

【0049】図10は、種々のフォトクロミック化合物(着色体)における吸収スペクトルと開環反応量子収率の関係を示す。図10の線aは従来のジアリールエテン系化合物の開環反応量子収率の変化を示す。4 Cの開環反応量子収率の変化は、図10の線bに相当するもので、波長Z以下で開環反応量子収率が零を超えることとなっていることから、どの吸収波長の光を使って記録情報を再生しても、記録情報は徐々に消去されるであろう。しかし、これまでのジアリールエテン系化合物がほとんど図10の線aだったのに比べ、4 Cが線bになっ

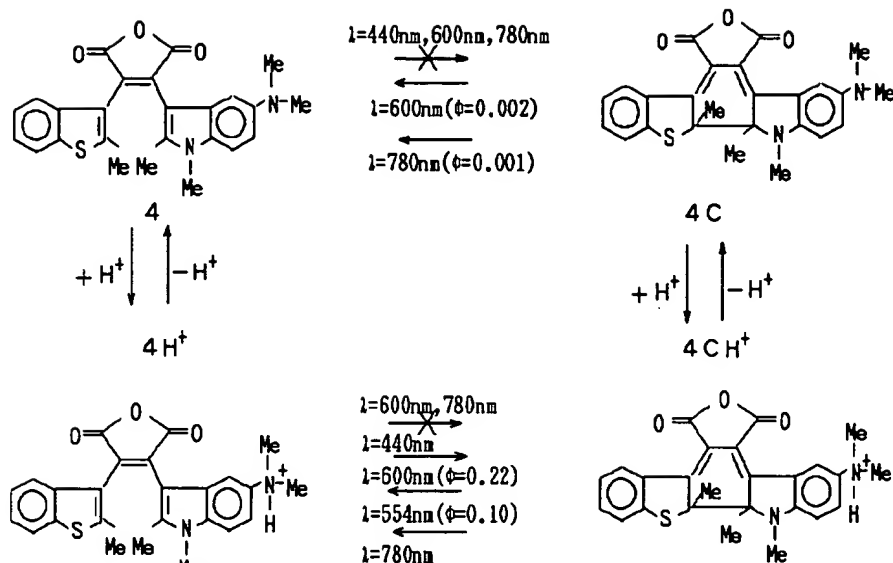
たことで、ジアリールエテン系化合物でも線c(波長Z以下で量子収率が零)となつて長波長側の波長吸収帯域内の波長Y-Z間の光を使った非破壊読み出し機能が得られることを示唆している。

【0050】4 Cはトリクロロ酢酸によるプロトン化及びトリエチルアミンによる脱プロトン化なしでは生成し得ないため、上記のような量子収率の波長依存性を使った非破壊読み出しは実際には難しいかもしれないが、プロトン化物と非プロトン化物が共存する状態を作り出すことによって、酸塩基平衡を利用した光メモリーは十分に可能と考えられる。

【0051】下記式は、4 Cを記録媒体とした光記録媒体(第2実施例の5位にジメチルアミノ基を有するインドール環、ベンゾチオフェン環及び酸無水物部を有するジアリールエテン無水化合物と有機酸との酸塩基平衡並びにこの系の開環反応量子収率の差を利用した、非破壊読み出し機能を達成する書換型フォトクロミック光ディスク)の記録層の酸塩基平衡系を示す。440 nm光(記録)及び600 nm光(消去)及び780 nm光(再生)の3つの光源を使うことで光記録媒体となることがわかる。この光記録媒体の再生動作は完全な非破壊読み出し機能とは言えないが、開環反応量子収率が極めて低いので、読み出し光量を調整することにより、長時間再生が可能となる。

【0052】

【化11】



【0053】まず、初期状態（消去状態）では、5位にジメチルアミノ基を有するインドール環、ベンゾチオフェン環及び酸無水物部を有するジアリールエテン無水化合物の非プロトン化開環体4とプロトン化開環体4H<sup>+</sup>が共存している。書き込み記録用の440nm光照射によって、プロトン化開環体4H<sup>+</sup>からプロトン化閉環体4CH<sup>+</sup>と変化し、酸塩基平衡によって、非プロトン化開環体4からプロトン化開環体4H<sup>+</sup>へ、かつプロトン化閉環体4CH<sup>+</sup>から非プロトン化閉環体4Cへと変化する。

【0054】ここで記録状態（記録部）では、非プロトン化開環体4及びプロトン化開環体4H<sup>+</sup>及びプロトン化閉環体4CH<sup>+</sup>及び非プロトン化閉環体4Cが共存し、光照射されていない未記録部では初期状態（非プロトン化開環体4とプロトン化開環体4H<sup>+</sup>が共存）のままである。消去用の600nm光照射によってプロトン化閉環体4CH<sup>+</sup>からプロトン化開環体4H<sup>+</sup>へと変化（量子収率 0.22）し、酸塩基平衡によって非プロトン化開環体4からプロトン化閉環体4CH<sup>+</sup>へ、かつプロトン化開環体4H<sup>+</sup>から非プロトン化開環体4へと変化する、すばやく初期状態へ戻る。

【0055】消去状態の記録部では非プロトン化開環体4とプロトン化開環体4H<sup>+</sup>が共存し、消去状態の未記録部では、プロトン化開環体4H<sup>+</sup>は600nm光を吸収しないので、非プロトン化開環体4は600nm光に反応しないので、初期状態のままである。読み出し再生用の780nm光照射によって非プロトン化閉環体4Cから非プロトン化開環体4へと変化（量子収率 0.001）し、酸塩基平衡によってプロトン化閉環体4CH<sup>+</sup>から非プロトン化閉環体4Cへ、かつ非プロトン化開環体4からプロトン化開環体4H<sup>+</sup>へと変化する。

【0056】読み出し再生状態の記録部では、量子収率が極めて低いので、ゆっくりと初期状態へ移行し、再生状態の未記録部では780nm光を吸収しないので初期

状態のままである。このように本発明によれば、ベンゾチオフェン環又はインドール環の6位にジメチルアミノ基を導入することによって、ベンゾチオフェン環の6位にジメチルアミノ基を導入すると閉環体のモル吸光係数が約1.5倍に、インドール環の6位にジメチルアミノ基を導入すると閉環体のモル吸光係数が約2.4倍になるため少ない材料で上記同様のS/Nが得られるので媒体のコストダウンにつながる。

【0057】さらに、酸無水物部と5位にジメチルアミノ基を導入したインドール環との両方を有する開環型及び閉環型フォトクロミック材料と酸（H<sup>+</sup>）をバインダーに混合した記録媒体としたので、プロトン化閉環体と非プロトン化閉環体の2種の閉環体が平衡関係を保ちながら存在するため、開環反応量子収率の大きいプロトン化閉環体の吸収波長光を使って消去し、量子収率の極めて小さい非プロトン化閉環体の吸収波長光（プロトン化物は吸収しない）を使って再生することで非破壊読み出し、又は長時間再生が可能となる。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、書換型フォトクロミック光記録媒体が、ジメチルアミノ基を有する複素環及び酸無水物部を有する開環閉環型フォトクロミック化合物と、有機酸と、バインダーと、からなるフォトクロミック記録層を有する故に、酸添加フォトクロミック記録層における消色反応の開環反応量子収率が従来のジアリールエテン誘導体の場合より極めて低くなるので、非破壊読み出し又は長時間再生が達成できる。さらに、低いパワーの光で消色化が行え、S/Nが高い書換型フォトクロミック光ディスクを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 換型フォトクロミック光ディスクの拡大部分断面図である。

【図2】 有機フォトクロミック材料の光吸収スペクトル分布図である。

【図3】 本実施例のフォトクロミック光記録媒体の有機フォトクロミック材料の光吸収スペクトル分布図である。

【図4】 本実施例のフォトクロミック光記録媒体の有機フォトクロミック材料の光吸収スペクトル分布図である。

【図5】 本実施例のフォトクロミック光記録媒体の有機フォトクロミック材料の光吸収スペクトル分布図である。

【図6】 本実施例のフォトクロミック光記録媒体の有機フォトクロミック材料の光吸収スペクトル分布図である。

【図7】 本実施例のフォトクロミック光記録媒体の有機フォトクロミック材料の光吸収スペクトル分布図である。

【図8】 本実施例のフォトクロミック光記録媒体の有

機フォトクロミック材料の光吸収スペクトル分布図である。

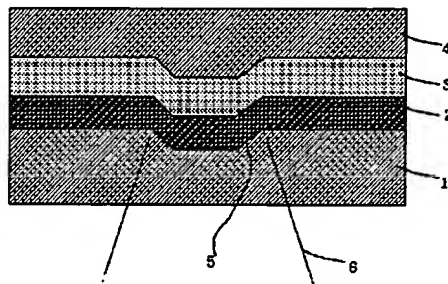
【図9】 本実施例のフォトクロミック光記録媒体の有機フォトクロミック材料の光吸収スペクトル分布及び吸収波長対量子収率を示すグラフである。

【図10】 フォトクロミック光記録媒体の有機フォトクロミック材料の光吸収スペクトル分布及び吸収波長対量子収率を示すグラフである。

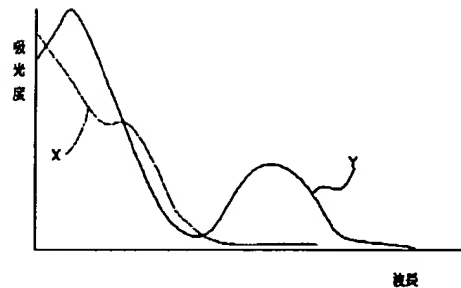
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 フォトクロミック記録層
- 3 反射層
- 4 保護層
- 5 案内溝
- 6 レーザービーム

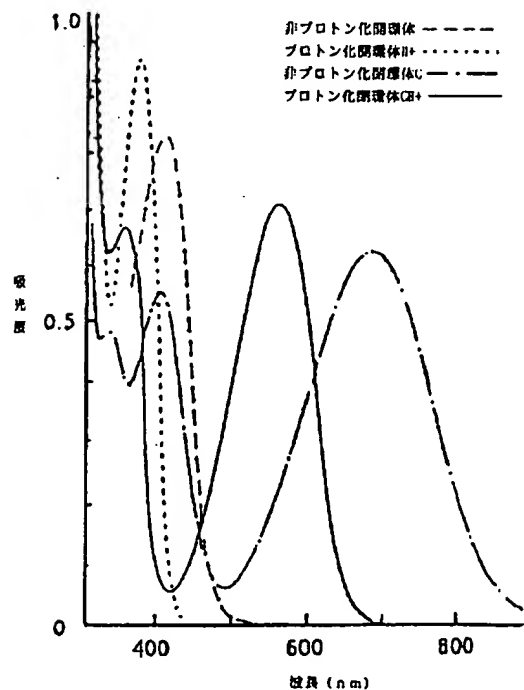
【図1】



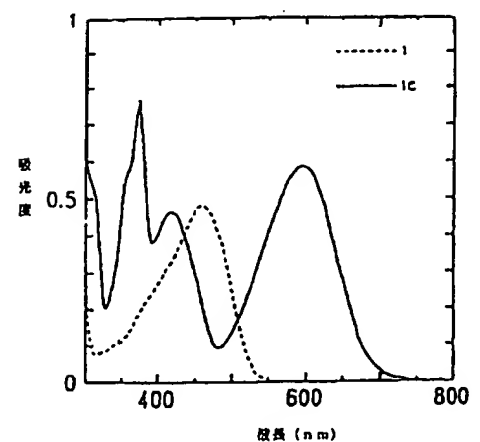
【図2】



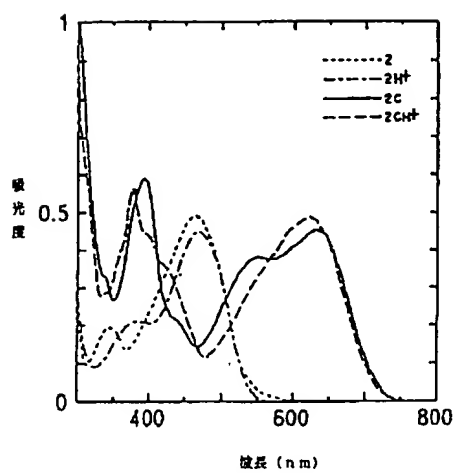
【図3】



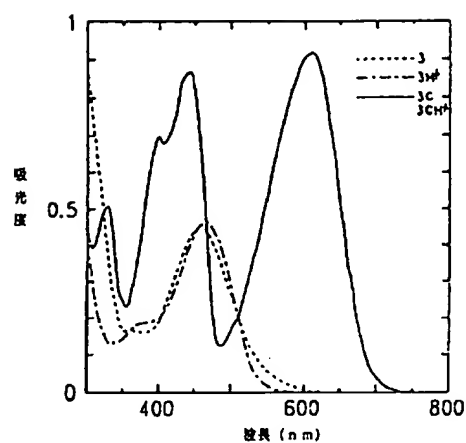
【図4】



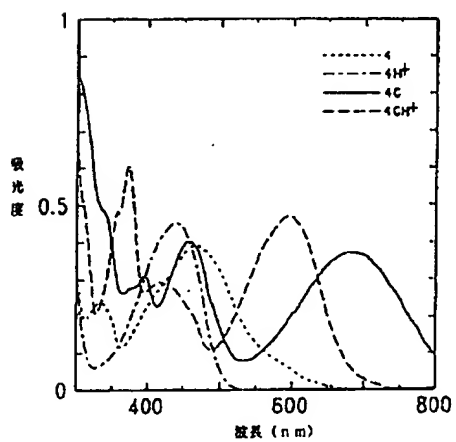
【図5】



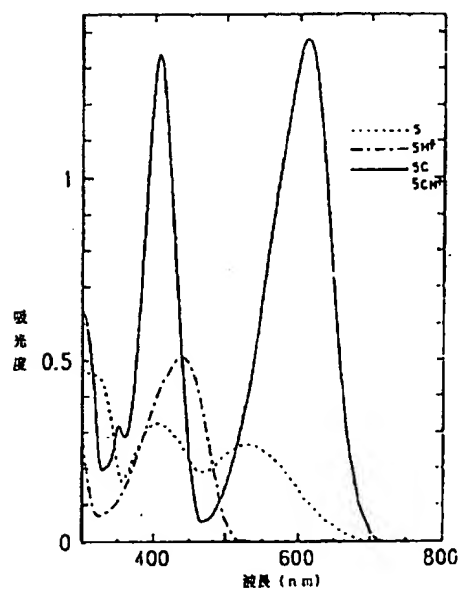
【図6】



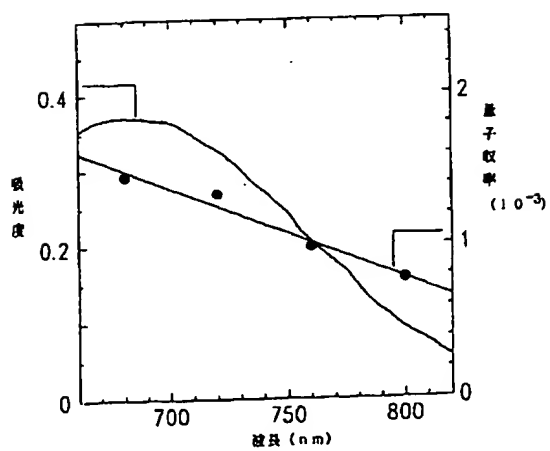
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

